

(D14)

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
7. DEZEMBER 1955

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 936 333
KLASSE 120 GRUPPE 703
M 11529 IV d / 120

Dr. Wilhelm Wenzel, Frankfurt/M.
ist als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt/M.

Verfahren zur Erzeugung sauerstoffhaltiger
Kohlenwasserstoff-Verbindungen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 3. November 1951 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 2. Dezember 1954
Patenterteilung bekanntgemacht am 10. November 1955

Es ist bekannt, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei niedrigeren Temperaturen in Gegenwart von Kobalt-, Nickel- oder eisenhaltigen Katalysatoren zu Kohlenwasserstoffen umzusetzen. Ebenfalls ist es bekannt, daß man höhere Gehalte an ungesättigten, besonders niedermolekularen Kohlenwasserstoffen erhält, wenn man die Temperaturen auf über 400° steigert und Katalysatoren verwendet, die keine Metalle der Eisen-
gruppe in katalytisch wirksamer Form enthalten, sondern Oxyde von Metallen der 2. bis 7. Gruppe des Periodischen Systems. Andererseits ist es bekannt, aus Olefinen nach der sogenannten Oxosynthese sauerstoffhaltige Verbindungen, besonders Aldehyde und Alkohole, herzustellen. Hierbei wird zunächst unter erhöhtem Druck und mäßig erhöhten Temperaturen

das Olefin in Gegenwart von Metallen der Eisengruppe, besonders Kobalt, mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen zur Umsetzung gebracht, so daß durch Addition von CO + H₂ aus den Olefinen Aldehyde entstehen. Diese können anschließend in einer besonderen Reduktionsstufe zu Alkoholen reduziert werden.
Es wurde nun gefunden, daß man dadurch einen bedeutenden technischen Fortschritt erzielen kann, daß man die beiden an sich bekannten Prozesse in der Weise miteinander kuppelt, daß die in erster Stufe bei Temperaturen über 400°, vorzugsweise 550 bis 700°, erzeugten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, ohne daß sie von den während ihrer Herstellung anwesenden Gasen getrennt werden, anschließend bei erniedrigten Temperaturen in Anwesenheit von Metallen der Eisen-

gruppe, vorwiegend Kobalt, zum weiteren Umsatz mit Kohlenoxyd und Wasserstoff gebracht werden, wobei man unmittelbar Aldehyde erhält. Diese Kombination ist bedeutend vorteilhafter als die an sich bekannte des gewöhnlichen Fischer-Tropsch-Syntheseprozesses oder ähnlicher Verfahren mit dem Oxoverfahren, weil nach der Erfindung sich wesentlich einheitlichere und definierte Produkte gewinnen lassen. Während die Skala der nach Fischer-Tropsch erhaltenen Kohlenwasserstoffe den Bereich von C_1 bis C_{25} und höher umfaßt, werden aus der Umsetzung über oxydischen Katalysatoren bevorzugt niedermolekulare Olefine gebildet, deren Zahl meist nicht über fünf bis zehn hinausgeht, wobei der Hauptanteil auf zwei bis vier Olefine entfällt.

Die in erster Stufe des neuen Verfahrens anzuwendenden Katalysatoren und Temperaturen können die gleichen wie bei den bereits erwähnten bekannten Verfahren sein, z. B. kann man wie bei dem unter dem Namen Isosynthese bekannten, von Fischler und Ziesecke, Brennstoffchemie 30, 1949, S. 13 und 60, beschriebenen Verfahren mit Drücken über 30 atü, bevorzugt 300 bis 600 atü, arbeiten oder wie nach der britischen Patentschrift 542 836, die Drücke über 10 at, bevorzugt 10 bis 500 at, vorschreibt. Auch gelingt es bekanntlich, bei gewöhnlichem Druck derartige ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu synthetisieren.

Die Drücke können in beiden Stufen des Verfahrens gleich oder auch verschieden sein, z. B. kann in der zweiten Stufe ein höherer Druck als in der ersten Stufe herrschen.

Die Gaszusammensetzung kann in weiten Grenzen schwanken und sich den jeweiligen Bedürfnissen anpassen. Es kann, wie nach der Isosynthese, ein Verhältnis $CO : H_2$ wie 1,2 : 1 oder wie nach der britischen Patentschrift 542 836 von 3 : 1 bis 1 : 4 eingehalten werden. Im allgemeinen ist es, wenn man beide Reaktionsstufen in Betracht zieht, am vorteilhaftesten, $CO-H_2$ -Verhältnisse von 0,8 : 1 bis 1 : 1,3 anzuwenden.

Auch die Gehalte des Synthesegases an umzusetzenden Bestandteilen können stark variiert werden. Wenn auch vielfach hohe Konzentrationen des Gases an zur Reaktion gelangenden Bestandteilen am günstigsten sind, so können auch in manchen Fällen mit Vorteil dünnere Gase verarbeitet werden, z. B. mit 75, 60% od. dgl. an $CO + H_2$. Besonders günstig sind Gasgemische, die nach der Lurgi-Druckvergasung gewonnen wurden, z. B. durch Vergasung fester Brennstoffe mit Sauerstoff oder sauerstoffangereicherter Luft und Wasserdampf unter einem Druck von etwa 10 bis 40 at etwa nach der deutschen Patentschrift 592 223 oder 565 981.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens gemäß der Erfindung besteht darin, daß die Feinreinigung der Gase nicht so weit getrieben zu werden braucht wie bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit metallischen Katalysatoren. Man kann erfindungsgemäß in vielen Fällen das Gas mit seinem gesamten Gehalt an organischem Schwefel verwenden, da die benutzten oxydischen Katalysatoren zum großen Teil schwefelunempfindlich sind. Auch die zweite Stufe des Verfahrens erfordert nicht unbedingt eine Entfernung des organischen Schwefels. Ist die Reinigung des Gases von unerwünschten Gasbestandteilen in besonderen

Fällen zweckmäßig, z. B. die Befreiung des Gases von Schwefel oder von Kohlensäure, so kann vorteilhaft das Rektisolverfahren nach der deutschen Patentschrift 925 006, nach den britischen Patentschriften 692 804, 728 444, 734 577, nach der französischen Patentschrift 1 024 585 und Zusatz-Patentschrift 64 004 sowie nach den belgischen Patentschriften 506 150 und 514 132 angewendet werden, nach dem bei tiefen, unter 0° liegenden Temperaturen mit geeigneten Waschmitteln, z. B. organischen Verbindungen polaren oder unpolaren Charakters, die bei der jeweiligen Behandlungstemperatur in flüssigem Zustande vorliegen, wie Kohlenwasserstoffen und bzw. oder Kohlenwasserstoffderivaten, z. B. Methanol, Äthanol, Propanol, Acetalen, Ketonen, z. B. Methyläthylketon, Aceton, Estern, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylester, Äthern, z. B. Diäthyläther, bzw. deren Gemischen miteinander, wobei auch Wasser einen Bestandteil des Waschmittels bilden kann, gearbeitet wird.

Als Katalysatoren dienen in der ersten Stufe sauerstoffhaltige Verbindungen von Metallen der 2. bis 7. Gruppe des Periodischen Systems. In vielen Fällen sind die Oxyde am günstigsten. Statt die Oxyde als solche zu verwenden, kann man auch entsprechende andere sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Nitrate oder Carbonate, benutzen. Meist ist es empfehlenswert, die Katalysatoren einem Aktivierungs- oder Formierungsprozeß zu unterwerfen. Dabei handelt es sich vorwiegend um eine Behandlung der Katalysatoren mit heißen Gasen oder Dämpfen, wie Wasserdampf oder Wasserdampf, oder Behandlung mit Säuren. Die Katalysatoren werden vorteilhaft in eine für den Prozeß günstige äußere Form, z. B. von großer mechanischer Haltbarkeit, gebracht, beispielsweise in Kugelform oder Zylinderform. Sie können zur Verfestigung mit Bindemitteln, wie Tonerde, Zement oder Aluminium, verarbeitet werden.

Als katalytisch wirksame Bestandteile kommen in erster Linie Sauerstoffverbindungen der folgenden Metalle in Frage: Zink, Mangan, Chrom, Aluminium, Thorium, Molybdän, Wolfram, Titan, Silicium, Magnesium, Cer oder ähnliche. Von diesen Stoffen können einer oder mehrere in dem Katalysator enthalten sein; im letzteren Fall können die Metalle der angewendeten chemischen Verbindungen derselben oder verschiedener Gruppen des Periodischen Systems angehören. Werden Gemische von Metallverbindungen angewendet, so können diese schon als Gemisch, z. B. durch Fällen aus entsprechend zusammengesetzten Lösungen, hergestellt werden. In vielen Fällen ist es auch vorteilhaft, die Bestandteile des Katalysators oder einen Teil derselben für sich zu fertigen und sie nachträglich zu mischen. Besonders günstige Kombinationen sind z. B. Thoriumoxyd-Aluminiumoxyd, Thoriumoxyd-Zinkoxyd, Aluminiumoxyd-Zinkoxyd, Aluminiumoxyd-Molybdänoxyd. Darin können die verschiedenen Metallverbindungen in einigermaßen gleichen Größenordnungen vertreten sein oder aber eine oder mehrere davon in untergeordneten Mengen. Sie wirken dann im wesentlichen als Aktivatoren. So kann man beispielsweise Aluminiumoxyd, Zinkoxyd, Thoriumoxyd, Magnesiumoxyd oder Silicium-

dioxyd als überwiegende Bestandteile und andere Bestandteile, wie die Oxyde oder sauerstoffhaltige Verbindungen von Molybdän, Wolfram, Cer oder Chrom, in kleineren Mengen benutzen.

- 5 In vielen Fällen ist es günstig, außer den genannten Bestandteilen auch kleine Mengen von Metallverbindungen der 1. Gruppe des Periodischen Systems, z. B. Natrium, Kalium, Kupfer und/oder Silber, in den Katalysatoren zu haben. Vielfach wirkt die Zufügung
10 von Alkalien, z. B. bis 3 oder 5 % K_2O , im Sinne der Bildung höhermolekularer und sauerstoffhaltiger Verbindungen.

- In diesen und anderen Fällen ist es vorteilhaft, eine weitere Behandlung der Katalysatoren zwecks Aktivierung durchzuführen; was besonders in Verbindung mit höheren Synthesetemperaturen vielfach im Sinne einer verstärkten Bildung niedermolekularer Olefine wirkt. Die Katalysatoren können in reiner Form oder mit Verdünnungsmaterial, z. B. Trägern, wie natürlichen oder künstlichen temperaturbeständigen Massen, angewandt werden. Als solche können beispielsweise
20 dienen: Kieselgel, Kieselgur, Fullererde, Floridaerde, Tonerdezement, aus Ton geformte gebrannte Massen u. dgl. m. Vorteilhaft ist vielfach ein neutraler oder schwach alkalischer Charakter, da man bei derartigen Trägern die Verminderung der Katalysatorwirksamkeit durch Verbindungsbildung vermeidet. Sie können
25 fest in dem Reaktionsraum angeordnet sein, gegebenenfalls in der Weise, daß man einen Teil davon kontinuierlich oder auch diskontinuierlich abziehen und durch einen anderen ersetzen kann.

- Die Katalysatoren können in einem oder in mehreren Gefäßen untergebracht sein. Es können in den einzelnen Gefäßen oder in demselben Gefäß Katalysatoren
30 von der gleichen oder von verschiedener Art benutzt werden.

- Es kann auch das umzusetzende Gas gemeinsam mit staubförmigen oder feinkörnigen Katalysatoren in den unteren Teil des Reaktionsgefäßes eingebracht werden,
40 in dem das Gas den Katalysator in z. B. wallender oder wirbelnder Bewegung hält. Er wird also während der Reaktion in einem schwebenden Zustand gehalten und kann darauf im Katalysatorraum selbst oder nach Abführung mit dem Gasgemisch außerhalb des Kontaktraumes aus den Gasen abgeschieden werden. Der abgeschiedene Katalysator kann sofort wieder für die
45 Synthese verwendet werden. Er wird dann erneut, gegebenenfalls unter Ersatz eines ausgeschiedenen Anteils, z. B. mit dem Synthesegas, in den Katalysatorraum eingeführt. Ist der Katalysator, z. B. durch mechanische Beanspruchung, zu fein geworden oder durch Ansätze von Kohlenstoff oder höhermolekularen organischen Verbindungen od. dgl. mechanisch verklebt oder sind seine Teilchen, z. B. durch Ansatz-
50 bildung oder Aneinanderhaften, zu groß geworden oder sonst durch die abgeschiedenen Produkte in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt, so kann er einem Regenerationsprozeß unterworfen werden. Diese Regeneration kann kontinuierlich oder diskontinuierlich stattfinden. Auf dem Katalysator vorhandene Kohlenstoffverbindungen und Kohlenstoff können, vorteilhaft durch Oxydation mit Sauerstoff, z. B. durch Ausbrennen, beseitigt werden. Dabei wird zweckmäßig

darauf geachtet, daß die Katalysatoraktivität nicht durch zu hohe Temperaturen beeinträchtigt wird.
65 Beispielsweise wird zuerst mit Gasen geringen Sauerstoffgehaltes oxydiert und erst, wenn der Gehalt an brennbaren Verbindungen geringer geworden ist, auf Gase höheren Sauerstoffgehaltes, wie Luft oder reinen Sauerstoff, übergegangen.

Jedoch besteht auch die Möglichkeit, Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen auf andere Weise aus dem Katalysator herauszubekommen, z. B. durch Reduktion mit Wasserstoff, Umsetzen mit Wasserdampf nach der Wassergasreaktion od. dgl. Verfahren, bei denen die störenden Stoffe in Gas- oder
70 Dampfform umgewandelt werden. Auch kann man die verschiedenen Reinigungsmethoden miteinander kombinieren, z. B. mit einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserdampf arbeiten.

Die Temperaturen der Synthese der Olefine liegen im wesentlichen über 400° , wobei besonders günstig diejenigen über 550° sind. Bei Verwendung von thoriumoxydhaltigen Katalysatoren und sehr hohen Drücken kommt man auch oft mit wesentlich niedrigeren Temperaturen aus, z. B. um 450° . Die oberste Temperaturgrenze ist wie bei den bekannten Verfahren etwa 700° .
85

Je nach Katalysatoraktivität, Druck, Temperatur und Verweilzeit und gegebenenfalls Umwälzung der Gase erhält man einen verschieden großen Umsatz und verschiedene Produktionsausbeuten. Wie bei den meisten anderen in der Gasphase verlaufenden Prozessen ist auch hier die Anwendung von im Kreislauf geführten Gasen vorteilhaft, besonders um entstandene Reaktionswärme abzuführen, eine gleichmäßigere Gasverteilung im Kontakt zu erreichen und den Unterschied im Gehalt der umgesetzten Gase zwischen dem Kontaktfang und Kontaktende herabzusetzen. Die Umwälzung wird in an sich bekannter Weise mit Heißgasgebläse durchgeführt. Dabei kann man die bei der
90 Synthese gebildeten Produkte ganz oder teilweise in dem Kreislauf belassen. Im allgemeinen werden Ausbeuten von 30 bis 170 g je $Nm^3 CO + H_2$ im Eintrittsgas erzielt, von denen ein hoher Anteil — meist 50 bis 90 % — Olefine sind.

Die aus der ersten Reaktionsstufe kommenden Gase werden zur Durchführung der Oxoreaktion zweckmäßig direkt nach einer entsprechenden Senkung der Reaktionstemperatur auf zwischen 60 und 250° , vorteilhaft 140 bis 180° , mit einem anderen Katalysator, welcher Metalle der Eisengruppe, vorwiegend Kobalt enthält, zusammengebracht. Hierbei sind Drücke über 40 atü, z. B. 80, 100 und 150 atü, vorteilhaft.

Die Katalysatoren können sowohl metallisches Kobalt als auch andere Kobaltverbindungen enthalten. So kann man das Kobalt in einem Turm fein verteilt oder in Flüssigkeit aufgeschlämmt oder in Form echter Lösung vorliegen haben. Beispielsweise lassen sich Seifen von Kobalt, wie sie durch Einwirkung von Vorlauffettsäuren aus der Paraffinoxydation (Fettsäuren von einer Kettenlänge von C_4 bis C_{11}) erhalten werden, oder andere Kobaltsalze, gegebenenfalls auch wasserlösliche, anwenden. Man kann sie in Kohlenwasserstoffen oder anderen Lösungsmitteln lösen. In dieser
125 zweiten Reaktionsstufe bilden sich durch Einlagerung

von Kohlenoxyd und Wasserstoff aus den in der ersten Stufe entstandenen Olefinen sauerstoffhaltige Verbindungen, besonders Aldehyde.

Leitet man die Kohlenoxyd, Wasserstoff und Olefine 5 enthaltenden Gase bzw. Dämpfe bei den genannten Temperaturen und Drücken in Anwesenheit von Kobaltverbindungen durch das Reaktionsgefäß, so bildet sich fast stets eine mehr oder weniger große Menge von flüchtigen Kobaltcarbonylverbindungen. 10 Diese können aus der Gasphase abgetrennt und das Kobalt wieder in den Prozeß zurückgeführt werden, während das Gas aus dem Verfahren ausgeschieden oder wieder in die erste Stufe zurückgeführt werden kann.

Vorteilhaft kann der Oxoprozeß in Gegenwart von 15 Flüssigkeiten vor sich gehen, die so gewählt werden, daß sie die wertvollen Reaktionsprodukte aufnehmen und daß sie zweckmäßig nur in geringen Mengen benötigt werden. Man erhält hierbei die erzeugten 20 Aldehyde in gelöster Form und praktisch quantitativ von dem Gase getrennt. Sie werden in einer anschließenden Stufe der Hydrierung zu Alkoholen unterworfen. Die Flüssigkeit wird zweckmäßig so gewählt, daß sie leicht, beispielsweise durch Destillation, von den synthetisierten sauerstoffhaltigen Verbindungen getrennt werden kann; z. B. ist Flüssiggas, 25 d. h. verflüssigtes Propan und Butan, gut geeignet. In vielen Fällen ist zweckmäßig, die reaktionseigenen Flüssigkeiten ganz oder ausschnittsweise zu verwenden. 30 Besonders die niedrigsiedenden Anteile sind dabei vorteilhaft. Man erspart sich auf diese Weise eine Abtrennung von einem reaktionsfremden Lösungsmittel.

Die Katalysatoren können als Aufschlammungen zweckmäßig in einer organischen Flüssigkeit eingesetzt 35 werden, die von den entstandenen Reaktionsprodukten leicht getrennt werden kann, z. B. entweder über oder unter diesen siedet. So kann man einen feinverteilten kobalthaltigen Katalysator, wie etwa den für die Fischer-Tropsch-Synthese benutzten Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt oder Thorium-Kobalt-Magnesium-Kontakt, aufgeschlämmt in Kohlenwasserstoffen 40 verwenden. Diese Katalysatoraufschlammung kann jedoch auch noch andere Bestandteile enthalten, z. B. Katalysatorträger wie MgO, Talkum, Ruß oder Graphit. Die Aufschlammungen werden z. B. in das 45 Drucksystem der Synthese eingeführt, indem man die Flüssigkeit durch Hochdruckpumpen auf einen mindestens so hohen Druck bringt, wie er in dem System herrscht, und durch entsprechende Ventile einschleust. 50

Wenn man die Katalysatoren in einer Aufschlammung gebraucht, so kann man den Zusatz von Lösungsmitteln für den Katalysator entbehren. Falls der Katalysator in der Oxosynthese bewegt wird, so kann 55 er parallel oder im Gegenstrom zu den Reaktionsgasen geführt werden. Wird mit einer Katalysatoraufschlammung gearbeitet, so ist das Führen im Gleichstrom in vielen Fällen besonders günstig.

Der Katalysator kann auch in Form von flüchtigen 60 Verbindungen, z. B. Carbonylverbindungen, wie Kobaltcarbonyl, eingebracht werden, etwa derart, daß man Kobaltcarbonyl in geringen Mengen dem umzusetzenden Gas zufügt, das Carbonyl nach beendeter

Umsetzung auswäscht, von dem Waschmittel abtrennt und erneut zurückführt. 65

Man kann auch so vorgehen, daß man die Flüchtigkeit der Kobaltverbindungen nach Bildung von Carbonyl für das Verfahren ausnutzt, z. B. in folgender Weise:

Der Hochdruckturm, in dem sich die Oxoumsatzung 70 vollzieht, ist mit einem porösen Trägermaterial gefüllt, das mit Kobaltmetall oder anderen Kobaltverbindungen gemischt, z. B. imprägniert, ist. Im Oxoprozeß wird das Kobalt zum Teil verflüchtigt und erscheint als Carbonyl zum Teil in den flüssig abgezogenen sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten, zum Teil in den abströmenden Reaktionsgasen. Der in den 75 flüssigen Produkten enthaltene Anteil scheidet sich in metallischer Form im nachgeschalteten Hydrierungsgefäß aus, in dem die in den flüssigen Produkten enthaltenen Aldehyde in Alkohole umgewandelt werden. Dieses ist wie das Oxierungsgefäß beschaffen, nämlich mit einem porösen Material angefüllt, das den ausgeschiedenen Kobalt aufnimmt. Ist die Abscheidung so weit gediehen, daß sich der Turm zu verstopfen droht, 85 so schaltet man um und benutzt nun diesen Turm für die Oxierungsreaktion und den anderen für die Hydrierung. Der mit dem Gase flüchtige Teil des Kobaltcarbonyls wird durch ein Waschmittel ausgewaschen, z. B. mit einem Teil der nach beendeter 90 Hydrierung sich ergebenden alkoholreichen Fraktion, mit dem das Kobaltcarbonyl in die erste Stufe des Hydrierungsprozesses zurückgeführt werden kann.

Gegebenenfalls kann man zwischen der ersten und der zweiten Stufe des Verfahrens gemäß der Erfindung 95 einen Teil der synthetisierten organischen Verbindungen entfernen, insbesondere den höhersiedenden Teil. So kann man beispielsweise einen Abscheider anordnen, welcher die durch das Kühlen auf die Temperatur der zweiten Stufe verflüssigten Verbindungen sammelt und gestattet, sie abzuziehen. 100

Innerhalb der ersten Stufe, der zweiten Stufe und anschließend gegebenenfalls der Hydrierstufe können in beliebiger bekannter Weise Gaskreisläufe aufrechterhalten werden. Dies kann sowohl zur Abführung der 105 Reaktionswärme als auch zur Erzielung der richtigen Gaszusammensetzung, Kühlung des Kontaktes, Einstellung von Gleichgewichten oder aus anderen Gesichtspunkten heraus geschehen. In der ersten Stufe kann man beispielsweise einen 3- bis 20fachen Gaskreislauf aufrechterhalten. In der Oxostufe ist ebenfalls in vielen Fällen die Anwendung eines Gaskreislaufes zweckmäßig, z. B. um die Temperatur nicht unerwünscht ansteigen zu lassen oder bei Verwendung 110 von aufgeschlämmtem Katalysator diesen durch in ausreichender Menge eingeführte Gasvolumen in Schwebe zu halten. Dieselben Gesichtspunkte können auch für die Hydrierstufe maßgebend sein.

Die Oxierung und Hydrierung kann in einer oder in verschiedenen Stufen durchgeführt werden; z. B. kann 120 man in einer ersten Stufe eine teilweise Oxierung und unter Zugabe eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches in einer zweiten Stufe die restliche Oxierung vornehmen. Man kann auf diese Weise in der ersten Stufe des Prozesses einen großen Teil der Olefine umsetzen 125 und den Rest der Olefine mit frisch zugeführtem Gas

in der zweiten Stufe zur Reaktion bringen. Man erzielt auf diese Weise in vielen Fällen eine günstigere Umsetzung der Olefine.

In ähnlicher Weise kann man auch bei der Hydrierung der Aldehyde verfahren. So kann man z. B. zuerst mit Wasserstoff arbeiten, der auch Kohlenoxyd enthalten kann, um das in den Aldehyden gelöste Kohlenoxyd auszutreiben und das Kobaltcarbonyl zu zersetzen. Wenn man mit dem oben geschilderten System der umwechselbaren Öfen arbeitet, ist die Anwendung eines verdünnten bzw. kohlenoxydhaltigen Wasserstoffs deshalb günstig, weil dann die Verteilung des niedergeschlagenen Kobaltmetalls nicht auf eine enge Zone in der Nähe des Eintritts der Flüssigkeit beschränkt, sondern auf ein weiteres Gebiet auseinandergezogen wird. Das Umschalten der Katalysatorgefäße braucht dann weniger häufig durchgeführt zu werden.

Beispiel

Aus Koks erzeugtes Wassergas mit einem Gehalt von 15 mg organisch gebundenen Schwefels je Nm³ Gas und einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von etwa 1:1 wurde in einer Synthesestufe unter Verwendung von oxydischen Katalysatoren umgesetzt. Anschließend wurde das Gas mit den darin enthaltenen Reaktionsprodukten in einer Oxostufe weiterbehandelt. Nach Abscheidung der sauerstoffhaltigen Produkte aus dem aus der Oxostufe kommenden Gas wurde dieses in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt, während die abgeschiedenen sauerstoffhaltigen Produkte, vornehmlich Aldehyde, einer aus zwei Reaktionsstufen mit gesonderten Gaskreisläufen bestehenden Hydrierung unterworfen wurden.

Der unter 100 at betriebene Syntheseofen 1 war mit Kontaktrohren von 10 mm l. W. ausgestattet, die von einer Salzsämelze umgeben waren. Die Salzsämelze wurde in bekannter Weise mit Hilfe einer Pumpe umgewälzt. Zu Beginn des Betriebes wurde die Schmelze elektrisch beheizt, um die Reaktion in Gang zu bringen (Umwälzung und Heizung sind in der Zeichnung nicht dargestellt). Nach dem Einsetzen der Reaktion wurde die Heizung abgestellt, und die Schmelze diente zum Abführen der entstehenden Reaktionswärme, die ihr außerhalb des Ofens durch Kühlung entzogen wurde.

Der Katalysator wurde in geformten Stücken von 3 bis 5 mm Ø angewandt. Er bestand im wesentlichen aus Aluminiumoxyd mit Zusätzen von etwa 8% Molybdänoxyd, 0,5% Chromoxyd und 1,2% Wolframoxyd. Das frische Synthesegas, das durch die Leitung 33 ankam, wurde von oben nach unten durch den Katalysator geleitet mit einer Gasbelastung von stündlich etwa 50 Nm³ Gas je 60 l Kontakt. Die Reaktionstemperatur betrug ungefähr 580°. Gleichzeitig wurden über den Katalysator mittels der Pumpe 2 und durch die Leitungen 24 und 25 450 m³ Gas je 60 l Kontakt und Stunde im Kreislauf umgewälzt. Durch die Leitungen 22 und 23 wurde eine der Frischgasmenge entsprechende Menge von Gas und Reaktionsprodukten in die Oxostufe übergeführt.

Die Oxostufe arbeitete unter dem gleichen Druck wie der Syntheseofen. Sie bestand im wesentlichen

aus einem Hochdruckofen 3, der am Kopf- und Fußende Anschlüsse für die Abführung und Zuführung von Gasen und Flüssigkeiten hatte. Der Ofen war mit einem Mantel für siedendes Druckwasser umgeben. Im Ofen waren Kühlrohre angeordnet, die ebenfalls siedendes Druckwasser enthielten. Bei Inbetriebnahme des Ofensystems wurde der Ofen beheizt, zu welchem Zweck Wasserdampf und Druckwasser in die Wärmeaustauschräume eingeleitet wurden. Wenn die Reaktionstemperatur erreicht war und die Reaktion einsetzte, wurde die Wärmezufuhr abgestellt. Die Reaktionswärme wurde dann unter Dampfbildung vom Druckwasser aufgenommen.

In der Oxostufe wurde als Katalysator mit gesättigter Kobalt-Nitrat-Lösung getränkter grobporöser Bimsstein benutzt. Nach der Tränkung war der Katalysator getrocknet und mit Wasserstoff reduziert worden, bevor er in den Ofen eingefüllt wurde.

Die aus dem Syntheseofen 1 kommenden Gase und Dämpfe wurden in den unteren Teil des Reaktionsgefäßes 3 eingeführt. Das die Reaktionsprodukte der Oxostufe enthaltende Gas strömte am oberen Ende dieses Reaktionsgefäßes ab und wurde durch einen mit Raschig-Ringen gefüllten Turm 4 in Richtung von oben nach unten geleitet. In dem Turm 4 wurde durch Berieseln mit einer bei 18 zugeführten Waschlösung in den Gasen und Dämpfen enthaltenes Kobaltcarbonyl ausgewaschen. Als Waschmittel wurde hierbei eine bis 110° siedende Fraktion der Syntheseprodukte verwendet. Sie gelangte aus dem Turm 4 durch die Leitung 26 in das Reaktionsgefäß 3, dem sie mittels eines im oberen Teil des Gefäßes angeordneten Verteilerbodens aufgegeben wurde. Die Waschlösung nahm im Reaktionsgefäß 3 die Aldehyde auf, die hier aus den in der Synthesestufe 1 erzeugten Olefinen entstanden waren, sowie andere sauerstoffhaltige Verbindungen und einen großen Teil der in dem Syntheseofen 1 gebildeten Kohlensäure. Aus dem unteren Teil des Reaktionsgefäßes 3 wurde diese Lösung durch die Leitung 27 in das Gefäß 5 abgezogen, in dem sie gekühlt wurde. Darauf wurde sie mittels des Ventils 6 unter Freiwerden von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff entspannt und gelangte in das Trenngefäß 7. Die sich im Trenngefäß 7 von der Lösung scheidenden Gase wurden in den Wäscher 8 geleitet, in dem geringe Mengen von in den Gasen enthaltenem Kobaltcarbonyl mit einem kleinen Teil frischer Waschlösung abgetrennt wurden. Die Waschlösung trat durch die Leitungen 18 und 30 in den Wäscher 8 ein und wurde, nachdem sie dort zur Behandlung der Gase benutzt worden war, mittels der Pumpe 19 durch die Leitungen 29 und 18 in den Turm 4 gefördert.

Die aus dem Waschturm 4 abströmenden Gase wurden z. B. mit einer Umwälzpumpe 9 wieder in das Reaktionsgefäß 3 der Oxostufe zurückgeführt, und zwar wurden 300 Nm³ Gas je Stunde umgewälzt. Ein Teil des Gases, dessen Menge der der Oxostufe zugeführten Gas- und Dampfmenge entsprach, wurde durch die Leitung 21 in den Syntheseofen 1 zurückgegeben. Durch Abzweigung eines entsprechenden Teiles des Gases bei 10 aus dem Kreislauf wurden die

im Frischgas enthaltenen Inertgase aus dem System entfernt.

Die im Trenngefäß 7 von Gasen befreite Lösung, die die erzeugten sauerstoffhaltigen Verbindungen enthielt, wurde mittels der Pumpe 11 auf 80 at Druck gebracht und mit diesem Druck durch die Leitung 31 dem Hydriergefäß 12 zugeführt; das in der gleichen Weise ausgebildet war wie das Reaktionsgefäß der Oxostufe 3. Es war ebenfalls mit grobporösem Bimsstein beschickt, der jedoch ohne vorherige Tränkung mit Kobalt-Nitrat-Lösung in das Gefäß 12 eingebracht worden war.

Während die Oxoreaktion im Gefäß 3 bei etwa 170° verlief und dort die Reaktionsgase eine Verweilzeit von 18 Sekunden hatten, wurde in der ersten Hydrierstufe 12 eine Temperatur von etwa 160° aufrechterhalten. Dabei wurden durch die Pumpe 13 100 Nm³ Wasserstoff je Stunde umgewälzt.

Aus der Flüssigkeit gelangten in den Wasserstoffkreislauf Gase, insbesondere Kohlensäure und Kohlenoxyd, die bei der Entspannung in 6 noch in der Flüssigkeit zurückgeblieben waren, so daß der Wasserstoff einige Prozent von diesen Stoffen aufnahm.

Die Flüssigkeit und der Wasserstoff wurden oben in das Reaktionsgefäß 12 eingeleitet. In 12 wurde ein Teil der in der Flüssigkeit enthaltenen Aldehyde in Alkohole umgewandelt. In der Flüssigkeit noch vorhandenes Kobaltcarbonyl wurde völlig zerstört, und es schlug sich das aus dem Carbonyl in Freiheit gesetzte Kobalt auf der Trägermasse des Gefäßes 12 nieder.

Aus dem durch das Gefäß 12 geführten Gaskreislauf wurde ein Teil des Gases durch die Leitung 32 nach dem Synthesofen 1 abgezweigt, wobei die Pumpe 20 das Gas auf den für die Synthese erforderlichen Druck brachte. In dem Maße, wie Wasserstoff in der Hydrierstufe 12 verbraucht und durch die Leitung 32 abgeführt wurde, wurde der Wasserstoff aus der letzten Hydrierstufe 14 durch die Leitung 37 ergänzt.

Das den Reaktionssofen 12 durch die Leitung 34 verlassende flüssige Gemisch wurde mittels der Pumpe 15 durch die Leitung 35 einem zweiten Hydriergefäß 14 oben aufgegeben. Im Hydriergefäß 14 wurde der gleiche Druck wie in 12, jedoch eine Temperatur von 195° aufrechterhalten. Das Gas wurde durch das Hydriergefäß 14 von unten nach oben im Gegenstrom zur Flüssigkeit geleitet. Durch die Pumpe 16 und die Kreislaufleitung 36 wurden stündlich 350 Nm³ Wasserstoff umgewälzt. Bei 17 wurde frischer Wasserstoff in das Hydriergefäß 14 eingeführt, das ebenfalls mit kobalthaltigem Katalysator beschickt und ähnlich wie das Gefäß 12 ausgebildet war.

In dem ersten Hydriergefäß 12 wurde die Flüssigkeit mit dem Wasserstoff im Gleichstrom behandelt, damit durch den Wasserstoff nicht Kobaltcarbonyl aus der oben aufgegebenen Flüssigkeit herausgespült und mit den Reaktionsgasen abgeführt werden konnte; was Kobaltverluste verursachen würde. Diese Verlustmöglichkeit entfällt für den Betrieb des zweiten Ofens, so daß in diesem im Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit gearbeitet werden konnte.

In den Reaktionsprodukten, die die zweite Hydrierstufe 14 durch die Leitung 39 verließen, waren die im Synthesofen 1 erzeugten ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit einer Ausbeute von etwa 90% in Form von Alkoholen vorhanden, 3% waren in höhermolekulare Verbindungen übergegangen.

Je Nm³ des mit dem Frischgas in die erste Reaktionsstufe eingeführten Kohlenoxyds und Wasserstoffs wurden im Verfahren gemäß der Erfindung folgende Reaktionsprodukte erhalten: 120 g Propylalkohole, 32 g Butylalkohole, 18 g Amylalkohole und etwa 32 g eines Gemisches von höheren Alkoholen. Ferner fielen 12 g Kohlenwasserstoffe an.

Nach längerem Betrieb zeigte sich, daß durch die Bildung von Kobaltcarbonyl im Reaktionsgefäß 3 und die Mitführung des Kobaltcarbonyls von den flüssigen Produkten in das erste Hydriergefäß 12 eine Verarmung an katalytisch wirksamem Kobaltmetall im Reaktionsgefäß 3 und eine Anreicherung von Kobalt auf dem Katalysator im Hydriergefäß 12 stattfand, was zu einer allmählichen Erhöhung des Strömungswiderstandes im Gefäß 12 führte. Nachdem der Strömungswiderstand, den die Gase im ersten Hydriergefäß 12 fanden, merkbar angestiegen war, wurde der Hydrierofen 12 als Oxofen an Stelle des Reaktionsgefäßes 3 geschaltet, während dieses nunmehr als erste Hydrierstufe diente. Diese Umschaltung wurde von Zeit zu Zeit wiederholt, wenn die Verarmung des Katalysators an Kobalt in dem einen Gefäß und die Zunahme des Strömungswiderstandes im anderen Gefäß dies erforderten.

Zur Regelung der Gasführungen können in der Anlage die erforderlichen bekannten Einrichtungen, wie Ventile, Meßvorrichtungen u. dgl. zum Beispiel an den Stellen 38, vorgesehen sein.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Erzeugung sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoff-Verbindungen durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Doppelbindungen enthaltende Kohlenwasserstoff-Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe, vorwiegend Kobalt, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Stufe ungesättigte Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls neben sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen über 400°, vorzugsweise von 550 bis 700°, in Anwesenheit von Katalysatoren, die im wesentlichen frei sind von solchen Verbindungen der Metalle der Eisengruppe, die katalytisch wirksam sind und die unter Synthesbedingungen nicht oder nur zu niedriger Wertigkeit reduzierbare sauerstoffhaltige Verbindungen der Metalle der 2. bis 7. Gruppe des Periodischen Systems enthalten, erzeugt und anschließend in einer zweiten Stufe die Reaktionsteilnehmer nach Abkühlung auf wesentlich niedrigere Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe, vorwiegend Kobalt, enthalten, unter Bildung von sauerstoffhaltigen Verbindungen aus den Olefinen zum Umsatz bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe Temperaturen zwischen 60 und 250° und Drücke über 40 atü gewählt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gaskreislauf aufrechterhalten wird, der das umgesetzte Gas der ersten Stufe nach Temperaturemniedrigung in die zweite Stufe und dann gegebenenfalls in eine Abscheidung, in der die in beiden Stufen entstandenen verflüssigbaren Reaktionsprodukte abgeschieden werden, führt, worauf das Gas zur ersten Stufe zurückgeleitet wird, gegebenenfalls unter Zusatz von frischem Kohlenoxyd-Wasserstoff enthaltendem Gas.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen beiden Stufen eine völlige oder teilweise Abscheidung höhermolekularer Kohlenwasserstoff-Verbindungen oder gegebenenfalls Sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoff-Verbindungen durch Verflüssigung, Auswaschen oder Adsorption oder Kombinationen dieser Maßnahmen bewirkt wird und nur die niedriger-molekularen Verbindungen mit dem Gas in die zweite Reaktionsstufe geführt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Reaktionsstufe verlassenden Gase von Verbindungen der Metalle der Eisengruppe befreit werden, ehe sie in die erste Stufe zurückgeführt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionen in der ersten

Stufe in Apparaturen durchgeführt werden, in denen die Reaktionsgase nicht mit eisernen Wänden in Berührung kommen.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in der zweiten Stufe gebildeten Aldehyde in einer dritten Stufe mit wasserstoffhaltigen Gasen zu Alkoholen reduziert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in der zweiten Stufe in Gegenwart einer vorzugsweise durch die Synthese gebildeten Flüssigkeit vorgenommen wird.

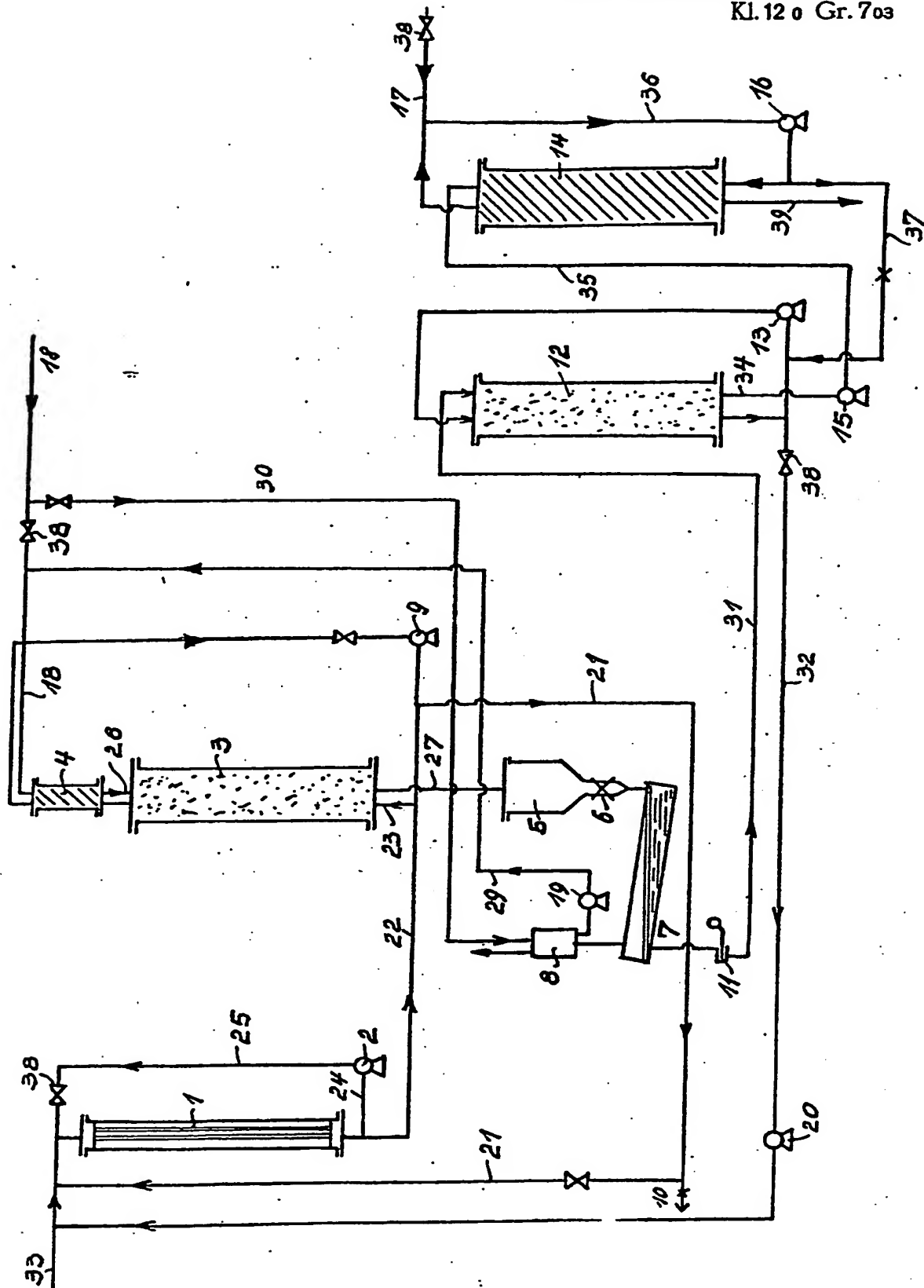
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in der ersten Stufe mit feinverteiltem staubförmigem Katalysator in der Weise ausgeführt wird, daß der feste, pulverförmige Katalysator von dem am Boden zugeführten Gas in die Höhe gewirbelt und in Schwebelage gehalten oder aus dem Reaktionsraum herausgetragen wird, wobei die durch Übergang in zu kleine Partikel oder Kohlenstoffabscheidung od. dgl. geschädigten Anteile des Katalysators aus dem System entfernt und durch frischen Katalysator ersetzt werden können.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abführung der Reaktionswärme durch Wärme aufnehmende Flächen, Umwälzen von Gas oder Zugabe von Wärme aufnehmenden Flüssigkeiten bewirkt.

Angezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 896 338.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



TRANSLATION OF PARTS OF DE 936.333 (D14)

It is known to convert carbon monoxide and hydrogen to hydrocarbons at relatively low temperatures in the presence of cobalt catalysts, nickel catalysts or iron catalysts. It is likewise known that higher contents of unsaturated, especially lower-molecular hydrocarbons are obtained if temperatures are increased to over 400° and catalysts are used that do not contain any metals of the iron group in catalytically effective form, but oxides of metals of groups 2 to 7 of the periodic system. On the other hand, it is known to produce oxygenous compounds, particularly aldehydes and alcohols, from olefins by so-called oxo synthesis. Here, olefin is first reacted with carbon monoxide-hydrogen mixtures in the presence of metals of the iron group, particularly cobalt, at elevated pressure and moderately elevated temperatures so that aldehydes arise from the olefins by addition of $\text{CO} + \text{H}_2$...

A further advantage of the method according to the invention is that the fine cleaning of the gases does not need to be carried as far as in Fischer-Tropsch synthesis with metallic catalysts...

The catalysts used in the first step are oxygenous compounds of metals of groups 2 to 7 of the periodic system...

Catalytically effective components to be used are primarily oxygen compounds of the following metals: zinc, manganese, chromium, aluminum, thorium, molybdenum, tungsten, titanium, silicon, magnesium, cerium or the like. One or more of said substances can be contained in the catalyst; if more than one are present the metals of the applied chemical compounds can belong to the same or different groups of the periodic system. If mixtures of metal compounds are applied, they can already be produced as mixtures, e.g. by precipitation from accordingly composed solutions. It is also advantageous in many cases to produce the components of the catalyst or part thereof as such and mix them subsequently. Especially favorable combinations are e.g. thorium oxide-aluminum oxide, thorium oxide-zinc oxide, aluminum oxide-zinc oxide, aluminum oxide-molybdenum oxide. The different metal compounds can be present therein in more or less equal orders of magnitude, or one or more in minor quantities.

They then act substantially as activators. For example, aluminum oxide, zinc oxide, thorium oxide, magnesium oxide or silicon dioxide can be used as predominant components, and other components such as the oxides or oxygenous compounds of molybdenum, tungsten, cerium or chromium in smaller quantities.

It is favorable in many cases to have not only the stated components in the catalysts but also small quantities of metal compounds of group 1 of the periodic system, e.g. sodium, potassium, copper and/or silver. The addition of alkalis, e.g. up to 3 or 5% K_2O , often acts so as to form higher-molecular and oxygenous compounds.

— Claim I: A method for producing oxygenous hydrocarbon compounds by addition of carbon monoxide and hydrogen to hydrocarbon compounds containing double bonds in the presence of catalysts containing metals of the iron group, predominantly cobalt, characterized in that in a first step unsaturated hydrocarbons, optionally alongside oxygenous hydrocarbon compounds, are produced by reacting gases containing carbon monoxide and hydrogen at temperatures over 400° , preferably from 550 to 700° , in the presence of catalysts substantially free from those compounds of iron group metals that are catalytically effective and containing oxygenous compounds of the metals of groups 2 to 7 of the periodic system that are not reducible or only to lower valence under synthesis conditions, and then in a second step the participants in the reaction are reacted after cooling to substantially lower temperatures in the presence of catalysts containing metals of the iron group, predominantly cobalt, so as to form oxygenous compounds from the olefins.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.